


Dr hab. Marzenna Popek, prof. UMG  
Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa  
Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego i Chemii  
Uniwersytet Morski w Gdyni

Biuro Rady Awansów Naukowych	
Wpływ	09 -03- 2020
Załącznik	59/2020



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Dudczak-Hałabudy**

***Efektywność procesu usuwania metali z wykorzystaniem odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego***

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dra hab. inż. Ryszarda Cierpiszewskiego.

Podstawą do sporządzenia recenzji jest pismo z dnia 24 września 2019 roku wystosowane przez Pana prof. dr hab. inż. Ryszarda Zielińskiego Dziekana Wydziału Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu o powołaniu mnie przez Radę Wydziału Uniwersytetu Ekonomicznego na recenzenta rozprawy.

Opinia została przygotowana zgodnie z wymogami zawartymi w następujących aktach prawnych:

- 1) Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. 2017 r., poz. 1789),
- 2) Przepisach wprowadzających – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 3 lipca 2018 roku (Dz. U. 2018 r. poz., 1669).

Przedmiotem recenzji jest ocena w jakim stopniu rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego, czy Doktorantka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie *nauki o zarządzaniu i jakości* (towaroznawstwo) oraz czy posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

**Znaczenie problemu badawczego**

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy oceny możliwości usuwania szkodliwych metali z wykorzystaniem wybranych odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego. Jednym z najistotniejszych czynników degradujących środowisko naturalne są metale ciężkie pochodzenia antropogenicznego. Zanieczyszczenie nimi wód powierzchniowych i podziemnych hamuje procesy samooczyszczania, a także utrudnia proces uzdatniania wód.

Metale ciężkie stanowią zagrożenie ze względu na dużą toksyczność i zdolność do bioakumulacji. Udowodniono, że ich nadmiar powoduje uszkodzenia komórek i zaburzenia ich funkcji metabolicznych, a niektóre mają również działanie kancerogenne.

Aktualnie do efektywnych metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych zaliczamy: chemiczne strącanie i filtrację, sedymentację, adsorpcję, chemisorpcję oraz odwróconą osmozę. Niestety metody te są kosztowne, generują osady zawierające usuwane zanieczyszczenia i są mało efektywne przy niskich stężeniach.

Narastający problem wzrostu zanieczyszczenia wód, zróżnicowany skład chemiczny tych zanieczyszczeń oraz rygorystyczne wymagania prawne dotyczące jakości wód i ścieków powoduje poszukiwanie nowych technologii pozwalających na usuwanie tej grupy zanieczyszczeń.

Stosunkowo nowym kierunkiem badań jest usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów wodnych z dużą wydajnością przez sorbenty naturalne, do których należą odpady przemysłu spożywczego i drzewnego. Sorpcja metali ciężkich na tego typu materiałach ma wiele zalet, m.in. wysoką skuteczność przeprowadzanego procesu, niski koszt, możliwość zagospodarowania odpadów, wielokrotne wykorzystanie sorbentu i odzysk metali.

Mgr inż. Joanna Dudczak-Hałabuda podjęła się oceny efektywności możliwości usuwania szkodliwych metali z wykorzystaniem wybranych odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego. Przedmiot rozprawy i jej główny cel odnoszą się do ciekawej i zasługującej na wnikliwą analizę problematyki.

Omówiony w pracy problem badawczy należy uznać za aktualny i ważny, ponieważ na skutek rozwoju cywilizacji ilość zanieczyszczeń jonami metali ciężkich w wodzie nie maleje. Poszukiwanie racjonalnego i ekonomicznie zasadnego sposobu usuwania metali ciężkich jest wyzwaniem naukowym i technologicznym, dlatego wybór tematu rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Dudczak-Hałabudy należy uznać za uzasadniony. Sorbenty pochodzenia naturalnego są nadal materiałami innowacyjnymi i istnieje konieczność ich scharakteryzowania oraz oceny skuteczności procesu adsorpcji zanieczyszczeń z układów wodnych z wykorzystaniem tych materiałów.

Problematyka poruszana w rozprawie jest bardzo istotna z punktu widzenia gospodarki wodnej, ochrony środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi, dlatego też praca ma istotne walory aplikacyjne.

## **OCENA MERYTORYCZNA I FORMALNA RECENZOWANEJ PRACY**

### *Problem badawczy, cel i hipotezy*

Wybór i prawidłowe sformułowanie problemu badawczego wymaga wiedzy o danej tematyce, ponieważ stanowi punkt wyjścia do badań naukowych. W tym kontekście można stwierdzić, że Doktorantka merytorycznie uzasadniła wybór problemu badawczego. Stanowił on podstawę do właściwego wyboru metod, technik i narzędzi badawczych.

Tytuł rozprawy *Efektywność procesu usuwania metali z wykorzystaniem odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego* został sformułowany prawidłowo.

Doktorantka zdefiniowała cel badawczy jako *określenie możliwości wykorzystania odpadów po produkcji spożywczej z papryki, agrestu oraz czarnego bzu do usuwania wybranych jonów metali ciężkich: miedzi (II), kadmu (II), żelaza (II) z roztworów wodnych w procesie adsorpcji oraz scharakteryzowanie zastosowanych wytlóków owocowo-warzywnych*. Fragment celu *scharakteryzowanie zastosowanych wytlóków owocowo-warzywnych* został zawarty w pierwszym celu szczegółowym.

### **Zakres i struktura pracy**

Zakres rozprawy zaprezentowany w kolejnych jej rozdziałach odpowiada tematowi zawartemu w tytule.

Struktura pracy jest typowa dla prac redagowanych w oparciu o badania empiryczne oraz jest ona podporządkowana celom i zadaniom badawczym. Przekazana do recenzji praca zawiera studia literaturowe, badania empiryczne oraz analizę wyników i wnioski. Rozprawa liczy 161 stron, z których badania literaturowe to 70 stron, natomiast część badawcza liczy 59 stron. Na treść pracy składa się również spis materiałów źródłowych w postaci spisu literatury oraz zestawienie aktów prawnych i normatywnych. Uzupełnieniem pracy jest spis rysunków i tabel. Spis cytowanej literatury liczy 247 pozycji, z pośród których istotny udział ma 117 publikacji anglojęzycznych, co świadczy o umiejętności wykorzystywania przez Doktorantkę literatury przedmiotu. Należy podkreślić, że znacząca ilość publikacji wydana została po roku 2000.

## **OCENA MERYTORYCZNA PRACY**

*Wstęp* pracy doktorskiej jest uzasadnieniem podjęcia się przez mgr inż. Joannę Dudczak-Hałabudę rozwiązania problemu badawczego.

## ***Część literaturowa***

Część teoretyczną Doktorantka rozpoczęła od charakterystyki wybranych metali ciężkich w aspekcie ich wpływu na organizmy żywe i ekosystem. Przedstawiła w niej podstawowe parametry fizykochemiczne miedzi kadmu i żelaza. Za szczególnie istotne dla dalszej części dysertacji było wskazanie źródeł zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi. Ważnym uzasadnieniem podjętej problematyki badawczej są informacje na temat wpływu wybranych metali ciężkich na kondycje organizmów żywych i zdrowie człowieka.

W rozdziale *Wybrane metody usuwania jonów* Doktorantka scharakteryzowała metody oczyszczania roztworów wodnych z metali ciężkich. Jest to tekst, w którym w sposób syntetyczny przedstawiono aktualnie stosowane metody mechaniczne, chemiczne biologiczne oraz fizykochemiczne oczyszczania ścieków.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest ocena procesu usuwania metali przez wybrane przez Doktorantkę odpady na drodze sorpcji, zatem uzasadniona jest kolejna część poświęcona charakterystyce procesu adsorpcji. Omówiono w niej rodzaje adsorpcji, izotermy sorpcji oraz wybrane grupy adsorbentów. Nie znajduję jednak uzasadnienia dla podziału ostatniej części rozdziału 5 na dwa bardzo krótkie podrozdziały – *Charakterystyka wybranych grup adsorbentów* i *Stosowane adsorbenty i ich charakterystyka*.

W rozdziale *Usuwanie jonów metali ciężkich przy pomocy odpadów poprodukcyjnych* wykazano możliwość wykorzystania wytlóków z owoców do usuwania jonów metali z roztworów wodnych. Podkreślono, że zagospodarowanie odpadów przemysłu owocowo-warzywnego uzasadnione jest zarówno względami ekonomicznymi, jak i ekologicznymi. Podkreślono, że zdolności sorpcyjne odpadów poza budową i stopniem rozdrobnienia sorbentu oraz właściwości usuwanego jonu, uzależnione są od warunków zewnętrznych, takich jak: pH, siła jonowa, temperatura.

Na zakończenie tego rozdziału podkreślono, że mechanizm wiązania i zateżania metali ciężkich za pomocą sorbentów naturalnych, dotychczas nie jest jednoznacznie rozpoznany. Dlatego też konieczne jest podejmowanie dalszych badań zmierzających do pełnego poznania procesu sorpcji na sorbentach naturalnych oraz możliwości ich zastosowania. Pewien niedosyt budzi rozdział 6.1.2. *Rodzaje naturalnych biosorbentów*, ponieważ oprócz dwóch tabel Doktoranta umieściła niewielki tekst na temat biosorbentów.

W rozdziale siódmym przywołano regulacje prawne dotyczące postępowania z materiałami klasyfikowanymi jako odpady. Rozdział 7.2. *Sektor produkcji spożywczej*

zredagowany jest nieco chaotycznie – dane dotyczące produkcji przemysłu spożywczego oraz rolnictwa wymieszane są z informacjami dotyczącymi powstawania odpadów w tym sektorze.

Podsumowując należy uznać, że część teoretyczna została przygotowana w oparciu o obszerny zbiór artykułów i przepisów prawnych, zarówno polskich, jak i anglojęzycznych. Jej zawartość merytoryczna została słusznie skorelowana z częścią badawczą rozprawy doktorskiej i jej sposób przygotowania należy uznać za zadawalający.

Część badawcza ma największą wartość poznawczą i stanowi wartość dodaną rozprawy doktorskiej. Opisano w niej: pochodzenie materiału badawczego, sposób przygotowania próbek modelowych, stosowane odczynniki chemiczne, metody i warunki prowadzenia badań. Autorka wykazała się dobrą znajomością metodyki badań jakościowych. Uważam, że zakres badań wymagał od Doktorantki szerokiego przygotowania merytorycznego.

W rozdziale *Wyniki badań i dyskusja* dokonano analizy uzyskanych wyników. Ponieważ obecność antocyjanów zwiększa pojemność sorpcyjną, w rozdziale *Charakterystyka materiału badawczego* określono ogólną zawartość antocyjanów w badanych sorbentach. Natomiast badania mikrobiologiczne wykazały, że próbki charakteryzują się zanieczyszczeniem mikrobiologicznym na umiarkowanym poziomie.

W kolejnej części dokonano analizy i porównania kształtu izoterm adsorpcji BET. Niestety Doktorantka umieściła tylko wyniki uzyskane dla wycieków z papryki, co utrudnia ocenę poprawności wnioskowania. Charakterystykę materiału badawczego zakończono oznaczeniem wielkości cząstek w biomacie.

W rozdziale 5.3 oceniono wpływ różnych czynników na adsorpcje jonów wybranych metali ciężkich na wyciekach. Doktoranta sformułowała ważną konkluzję dotyczącą wpływu czasu na stopień usunięcia jonów z roztworu.

Kolejnym ważnym wnioskiem wynikającym z badań jest określenie rzędu reakcji prowadzonych procesów. Uzyskane dane eksperymentalne opisane są przez równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu.

Następny etap badań umożliwił ocenę wpływu pH roztworu modelowego na wielkość sorpcji jonów metali. Ponadto ocena wpływu stężenia metali na adsorpcję doprowadziła do stwierdzenia, że adsorpcja na wyciekach z papryki, czarnego bzu i agrestu jest porównywalna z innymi adsorbentami otrzymanymi z wycieków.

W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej i poprawy skuteczności sorpcji podjęto próbę aktywacji powierzchni sorbentów metodami chemicznymi. Aktywacja powierzchni kwasami

przyniosła oczekiwane zmiany tylko w niektórych przypadkach. Podobnie modyfikacja powierzchni wytlóków wodą dejonizowaną dała pozytywne zmiany tylko dla mniejszych mas sorbentu.

Ostatnią część dysertacji stanowią *Podsumowanie i wnioski*, w których Doktorantka odniosła się do celów pracy oraz wskazała praktyczne przesłanki wynikające z przeprowadzonych eksperymentów badawczych i uzyskanych wyników. Zagospodarowanie odpadów podyktowane jest nie tylko względami ekonomicznymi, ale i ekologicznymi, ponieważ niewykorzystane odpady z przemysłu owocowo-warzywnego stwarzają groźbę skażenia środowiska. Wnioski na podstawie przeprowadzonej analizy wyników sformułowano poprawnie w sposób odpowiedni do założeń pracy.

Wnioski dotyczące możliwości zagospodarowania odpadów przemysłu spożywczego to doskonały przykład realizacji zasady zrównoważonego rozwoju w gospodarce. Autorka ma świadomość, że zdolność do adsorpcji jonów metali przez adsorbenty organiczne jest znacznie mniejsza niż komercyjnych adsorbentów. Podkreśliła jednak, że wykorzystywana technika może przyczynić się do ograniczenia emisji zanieczyszczeń stanowiących odpady przemysłowe.

Kwestie o charakterze dyskusyjnym, uwagi krytyczne i zastrzeżenia o charakterze szczegółowym dotyczące *Części teoretycznej* i *Części doświadczalnej* dysertacji:

- Pomimo że praca została napisana poprawnym językiem, Autorka nie uniknęła skrótów myślowych i wyrażen niezrozumiałych, np.: *Przeważająca część miedzi rozpuszczonej związana jest w kompleksy o silniejszym charakterze z różnymi ligandami...* (str. 24), *Można analizować pod aspektem wnikania...* (str. 24), *Proces adsorpcji to układ...* (str.39); *ubytek masy wymienionej krzywej* (str.92).
- Niektóre treści w części pierwszej mają charakter encyklopedyczny, np. właściwości fizyczne i chemiczne metali ciężkich. Ponadto kadm należy do 12 grupy układu okresowego, a nie do II grupy.
- Na stronie 13 w Tabeli 2 Doktorantka przytoczyła nieaktualne dane dotyczące emisji metali ciężkich i WWA z głównych sektorów z roku 2010, podczas gdy dostępne są aktualne dane zawarte w *Raportach Instytutu Ochrony Środowiska (styczeń 2019) dotyczących emisji do roku 2017*. Nasuwa się również pytanie dlaczego w tabeli nie uwzględniono emisji metali będących przedmiotem badań w dysertacji?

- W tabeli 3 przedstawiono bioakumulację metali w organizmach bezkręgowców. Bardziej uzasadnione merytorycznie byłoby wskazanie przebiegu tego procesu dla kręgowców.
- W podrozdziale 5.1.3. na str. 44 odwołano się do wspomnianej w podrozdziale 4.1.3. *Charakterystyki wybranych grup adsorbentów*, podczas gdy charakterystyka została przedstawiona dopiero w podrozdziale 5.1.4.
- W rozdziale 11.2 powtórzono opis metody dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), którą wcześniej scharakteryzowano w rozdziale 10.2.1.; w tym samym rozdziale nieuporządkowana jest numeracja, opis i rozmieszczenie zdjęć oraz rysunków.
- W rozdziale 12.2 na rysunku 58 brakuje niektórych krzywych.
- Należy wskazać, że Doktorantka powinna się wykazać większą dbałością o szczegóły edytorskie.

Po zapoznaniu się z dysertacją proszę Doktorantkę o odpowiedź podczas publicznej obrony na następujące pytania:

1. Czym podyktowany był wybór metali ciężkich do badań?
2. Czy na podstawie przeprowadzonych analiz można określić optymalne warunki usuwania wytypowanych metali za pomocą stosowanych sorbentów?
3. Czy w celu potwierdzenia przydatności stosowanych sorbentów metali ciężkich podejmowano próby wykorzystania ich do badań wód (ścieków) rzeczywistych, a nie tylko roztworów modelowych, gdzie nie występuje zjawisko selektywności.

### **Wniosek końcowy**

Mimo że w recenzji zostały wskazane pewne błędy formalne oraz zgłoszono uwagi krytyczne, praca stanowi przykład twórczego zastosowania nowoczesnych metod i technik analitycznych w praktyce. Uzyskane wyniki badań stanowią dobrą podstawę do dalszych prac zmierzających do praktycznego zastosowania sorbentów, które są konkurencyjne dla powszechnie stosowanych sorbentów. Przedłożona do recenzji dysertacja spełnia kryteria *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku* (Dz. U. 2017 r. poz. 1789), ponieważ:

1. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego określenia możliwości wykorzystania wyłoków owocowo-warzywnych do usuwania wybranych metali ciężkich z roztworów wodnych.
2. Potwierdza ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie *nauki o zarządzaniu i jakości (towaroznawstwo)*.
3. Analiza części badawczej dysertacji wskazuje, że Doktorantka posiada umiejętność planowania eksperymentów naukowych.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr inż. Joanny Dudczak-Hałabudy pt.: *Efektywność procesu usuwania metali z wykorzystaniem odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego* spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

